ЗАГАДКИ МАГНЕТИТА

К. П. БЕЛОВ
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

MYSTERY OF MAGNETITE

K. P. BELOV

Anomalous magnetic properties of magnetite Fe_3O_4 *in the region of low temperature transition* (T_t = 100–120 K) *are considered. An understanding of these anomalies was possible after introducing the concept of magnetic ordering of a jumping electron in a magnetite at low* ($T < T_t$) *temperatures (the model of «magnetoelectronic sublattice»).*

Рассмотрены аномалии магнитных свойств магнетита Fe_3O_4 *в области низкотемпературного превращения* (T_t = 100–120 К)*. Понимание этих аномалий стало возможным после введения представления о том, что перескоковые электроны в магнетите при низких температурах* ($T < T_t$) *магнитно упорядочиваются (модель «магнитоэлектронной» подрешетки).*

www.issep.rssi.ru

1. ЧУДОДЕЙСТВЕННЫЙ КАМЕНЬ

Магнетит – минерал магнитный железняк – представляет собой закись-окись железа Fe_3O_4 и является одной из составляющих железной руды. Составляющими железной руды являются также гем атит (α-Fe_2O_3), маггемит (γ-Fe_2O_3), пирротит ($FeS_{1,1}$) и другие соединения железа, которые в отличие от магнетита обладают более слабыми магнитными свойствами.

Железный век – период развития человечества, наступивший с распространением металлургии железа и его сплавов, длится уже более трех тысяч лет. Применение железа дало мощный стимул становлению человеческой цивилизации. Неудивительно поэтому, что люди стремились познать структурные и физические свойства исходных веществ для металлургии – составляющих железной руды. Особенно большой интерес вызывал сильный магнетизм магнетита. Об этом свойстве магнетита люди знали уже в глубокой древности.

В VI веке до нашей эры китайцам было известно явление притяжения железа кусками магнетита. В китайских литературных памятниках I–III веков нашей эры магнитный указатель на юг (прародитель компаса) упоминается как общеизвестный прибор.

О магнитных свойствах минерала магнетита было известно также в Древней Греции и Древнем Риме. В одном из произведений греческого философа Платона, написанном более двух тысяч лет назад, рассказывается о чудесном магнитном камне, который не только сам притягивает железные предметы, но и одаряет своей силой (то есть намагничивает) эти предметы, так что и они получают возможность делать то же самое. Все это в древности рассматривалось как загадочные, чудесные явления. Свойства магнетита поражали людей, поэтому на протяжении многих веков магнетит использовали для магических фокусов, знахарства (лжелечения магнитом), он служил предметом самых фантастических предположений и рассказов о чудодейственном камне. Однако независимо от этого применение его в устройствах типа компаса сыграло большую роль в открытиях новых земель и стран. Так что магнетит в этом направлении человеческой деятельности способствовал развитию цивилизации.

В наше время магнитные свойства магнетита стремятся познать геологи и особенно геофизики, занимающиеся палеомагнетизмом (“древним” магнетизмом). Палеомагнетизм – это свойство горных пород, и в первую очередь магнетита, сохранять приобретенную в прежние эпохи остаточную намагниченность, вызванную действием земного магнитного поля. Палеомагнетизм дает возможность изучать эволюцию геомагнитного поля и процессы в земной коре, происходившие в древнее время.

2. МАГНЕТИТ НЕ ФЕРРОМАГНЕТИК, А ФЕРРИМАГНЕТИК

Начало современному пониманию магнитных свойств вещества, в том числе и магнетита, было положено лишь в XX веке в связи с развитием представлений о природе ферромагнетизма и антиферромагнетизма. Одним из первых в этом направлении был французский физик Пьер Вейсс, который создал первую теорию ферромагнетизма. Вейсс считал магнетит ферромагнетиком. Однако другой физик – Луи Неель (впоследствии Нобелевский лауреат за работы по магнетизму) в 1948 году [1] установил, что магнетит является не ферромагнетиком, а нескомпенсированным антиферромагнетиком, то есть ферримагнетиком – термин, впервые введенный Неелем (от слова “феррит”). Для того чтобы понять, что это такое, необходимы некоторые сведения по кристаллохимии магнетита и теории магнетизма.

Магнетит принадлежит к семейству ферритов со структурой минерала шпинели. В кубической кристаллической решетке шпинели, которая формируется большими по размерам анионами кислорода O^{2-}, в междоузлиях (позициях) последних размещаются меньшие по размерам катионы Fe^{3+} и Fe^{2+}. При этом они могут быть окружены четырьмя анионами O^{2-} (тетраэдрические или А-позиции) и шестью анионами O^{2-} (октаэдрические или В-позиции). Исследования давно установили, что магнетит обладает кристаллической структурой так называемой обращенной шпинели:

$$\underset{A}{(Fe^{3+})}\ \underset{B}{[Fe^{2+}\ Fe^{3+}]}O_4.$$

Согласно этой структуре, в В-позициях (квадратные скобки) размешается в два раза больше катионов железа, чем в А-позициях (круглые скобки), при этом, что очень существенно, в В-позициях половина катионов железа имеют валентности 2+ $[Fe^{2+}]$ и другая половина – валентность 3+ $[Fe^{3+}]$. В А-позициях размещаются только катионы (Fe^{3+}).

Теперь обратимся к теории магнетизма. Магнетизм вещества обусловлен электронами. Каждый электрон помимо массы и заряда обладает собственным моментом количества движения – спином (от англ. spin – вращение) и как следствие этого – спиновым магнитным моментом μ_s. Величину μ_s электрона принимают за единицу измерения магнитных моментов атомов и катионов. Она получила название магнетона Бора и обозначается μ_B.

Магнитный спиновый момент M_s катиона Fe^{3+} ($3d^5$) равен $5\mu_B$, а катиона Fe^{2+} ($3d^6$) – $4\mu_B$ (по числу нескомпенсированных электронов в $3d$-электронной оболочке этих катионов). Спиновые моменты M_s катионов железа упорядочиваются под влиянием особого вида взаимодействия между электронами $3d$-оболочки соседних катионов, которое называется обменным. Это квантовое электростатическое взаимодействие, в механизме которого важную роль играют направления спинов электронов S.

Различают три основных вида магнитного упорядочения: ферромагнитное, антиферромагнитное и ферримагнитное. В результате этого упорядочения в веществе возникает спонтанная (самопроизвольная) намагниченность I_s (самопроизвольная в том смысле, что I_s возникает при отсутствии внешнего магнитного поля H). I_s – это результирующий магнитный момент единицы объема магнетика (число однонаправленных магнитных спинов M_s в 1 см^3). Иногда используют величину σ_s – удельную спонтанную намагниченность (число однонаправленных M_s в 1 г вещества).

Антиферромагнетики и ферримагнетики отличаются от ферромагнетиков тем, что в них указанное обменное взаимодействие приводит к периодическому изменению направлений спиновых моментов M_s катионов в кристалле на прямо противоположное (рис. 1).

При изучении веществ с такими видами магнитного упорядочения вводят представление о магнитных подрешетках. На рис. 1 катионы, обозначенные буквой *m*, имеющие направления спинов вверх, образуют одну подрешетку со спонтанной намагниченностью $(\sigma_s)_m$, а обозначенные буквой *n* (то есть имеющие противоположные направления спинов) – другую подрешетку с намагниченностью $(\sigma_s)_n$. Из рис. 1 следует, что для антиферромагнетика результирующая намагниченность

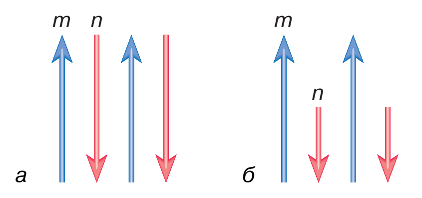


Рис. 1. Схематическое изображение упорядочения спиновых магнитных моментов в антиферромагнетике (*а*) и ферримагнетике (*б*)

$\sigma_s = (\sigma_s)_m - (\sigma_s)_n$ равна нулю, тогда как для ферромагнетиков она равна конечной величине. Последнее происходит от того, что магнитные моменты катионов в подрешетках имеют различные величины. Кроме того, число магнитных катионов в подрешетках может быть различным. Это как раз имеет место в магнетите.

В магнетите большее число магнитных катионов находится в позициях B, и они образуют подрешетку с намагниченностью $(\sigma_s)_B$, и меньшее число таких катионов размещается в позициях A, они образуют подрешетку с намагниченностью $(\sigma_s)_A$. Результирующая (ферримагнитная) намагниченность магнетита

$$\sigma_s = (\sigma_s)_B - (\sigma_s)_A = 9\mu_B - 5\mu_B = 4\mu_B.$$

Разрушение ферримагнитного упорядочивания магнетита тепловым движением происходит при температуре Кюри $T_C = 850$ K. При этой температуре осуществляется фазовый переход типа магнитный порядок–беспорядок.

Для дальнейшего рассмотрения свойств магнетита важно отметить, что в нем в отличие от других ферритов-шпинелей существует большая концентрация так называемых перескоковых электронов. Они возникают между парами катионов Fe^{3+} и Fe^{2+}, находящихся в октаэдрических позициях.

Перескоковый электрон – один из 3*d*-электронов катиона Fe^{2+} при небольшой энергии теплового возбуждения – отрывается от последнего и движется к катиону Fe^{3+}, превращая его в Fe^{2+}. Затем электрон отрывается от катиона Fe^{2+} и движется в обратном направлении и т.д.:

$$Fe^{2+}(3d^6) \longleftrightarrow Fe^{3+}(3d^5).$$

При приложении к образцу магнетита разности электрических потенциалов перескоковые электроны перемещаются по образцу, обусловливая полупроводниковые свойства. Последние, однако, имеют аномальный характер в данных веществах из-за низкой подвижности перескоковых электронов.

В магнетите (по сравнению с другими ферритами-шпинелями) концентрация перескоковых электронов велика (число их равно числу катионов Fe^{2+} в позициях B), поэтому они вносят существенный вклад в формирование его магнитных свойств в области низких температур (см. следующий раздел).

3. ЗАГАДКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ (T_t = 100–120 K)

Несмотря на огромное число предпринятых исследований магнитных свойств магнетита, до самого последнего времени они оставались непонятными и даже загадочными. К числу последних относится также так называемое низкотемпературное превращение, возникающее в области температур T_t = 100–120 K. Это превращение было открыто более 75 лет назад. Голландский ученый Вервей [2] выдвинул гипотезу о том, что это превращение имеет структурную (точнее, электронно-структурную) природу, а именно: катионы Fe^{3+} и Fe^{2+}, находящиеся в октаэдрических позициях (B-позициях), при температурах $T < T_t$ испытывают послойное упорядочение. При этом данное упорядочение происходит не перемещением катионов, а путем перескоков электронов. В области температур $T > T_t$ это электронно-структурное упорядочение разрушается тепловыми возбуждениями. Гипотеза Вервея вызвала большой интерес и породила поток экспериментальных и теоретических исследований. Однако по мере развития этих исследований появилась критика модели Вервея. Кроме того, были получены экспериментальные факты, которые не укладывались в данную модель. Они состоят в следующем.

1. В работах [3, 4] было показано, что на кривой $\sigma_s(T)$ магнетита при приближении к температуре T_t со стороны высоких температур возникает спад спонтанной намагниченности (рис. 2). Это свидетельствует о том, что в данной области температур происходит магнитное разоупорядочение магнетита. Как упоминалось в разделе 2, магнитное разоупорядочение ферро- и ферримагнетиков, то есть фазовый переход порядок–беспорядок, происходит при приближении к точке Кюри T_C. Но переход магнитный порядок–беспорядок в T_t не похож на переход в T_C.

Особенности перехода магнитный порядок–беспорядок в T_t были выявлены при исследовании в магнетите парапроцесса и сопутствующих ему эффектов в области данного перехода. Что такое парапроцесс? Это упорядочение магнитных моментов катионов (дезориентированных тепловым движением) при возрастании

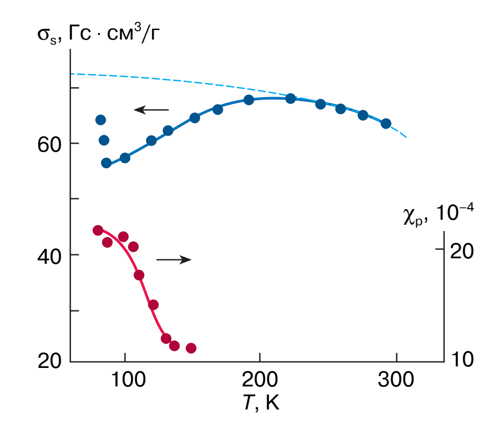


Рис. 2. Спад спонтанной намагниченности σ_s и максимум χ_p магнетита в области низкотемпературного превращения T_t

внешнего магнитного поля на ΔH. Возникающая при этом намагниченность $\Delta\sigma_s$ называется намагниченностью парапроцесса. Отношение $\Delta\sigma_s/\Delta H = \chi_p$ носит название восприимчивости парапроцесса. Парапроцесс достигает наибольшей интенсивности (максимума восприимчивости χ_p) в области магнитных фазовых переходов типа порядок–беспорядок, то есть при переходах T_C и T_t. Этим максимумам χ_p сопутствуют максимумы изменения таких эффектов, как магнитострикция, магнитосопротивление и др. Мы ограничимся рассмотрением в данной статье особенностей одного из подобных явлений, а именно магнитокалорического эффекта – изменения температуры магнетита ΔT при адиабатическом намагничивании последнего (то есть при быстром включении поля ΔH). Согласно известной термодинамической формуле, это изменение

$$\Delta T = -\frac{T}{C_{P,H}}\left(\frac{d\sigma_s}{dT}\right)_H \Delta H, \qquad (16)$$

где $C_{P,H}$ – теплоемкость образца, производная

$$\left(\frac{d\sigma_s}{dT}\right)_H$$

характеризует наклон касательной к кривой $\sigma_s(T)$. Наибольший наклон этой касательной возникает в точках кривой $\sigma_s(T)$, соответствующих наиболее бурному изменению магнитного порядка, то есть при магнитных фазовых переходах порядок–беспорядок.

В области T_C производная $d\sigma_s/dT$ (при росте T) имеет отрицательный знак и, следовательно, знак ΔT, согласно формуле (1), будет положительным, что и наблюдается на опыте. В области же перехода T_t указанная производная имеет положительный знак (при росте T), что видно на рис. 2, и максимум ΔT-эффекта, согласно формуле (1), должен быть отрицательным.

Как раз такой максимум ΔT-эффекта (рис. 3) был в свое время обнаружен в магнетите в области T_t уральскими исследователями В.П. Красовским и И.Г. Факидовым [5] и более 30 лет оставался загадкой для магнетита и не мог быть объяснен с помощью гипотезы Вервея.

В 1993 году в работе [3] автора статьи было дано объяснение экспериментальным результатам, приведенным на рис. 2 и 3, исходя из следующей предложенной им модели. В области температур $T < T_t$ магнетит имеет не двухподрешеточную магнитную структуру (рис. 4, *а*), а трехподрешеточную (рис. 4, *б*). Третья подрешетка «е» со спонтанной намагниченностью $(\sigma_s)_e$ представляет собой упорядоченную систему магнитных спиновых моментов перескоковых электронов. Это упорядочение происходит под действием обменного поля, создаваемого катионами железа. Данные катионы антиферромагнитно взаимодействуют с магнитными спинами перескоковых электронов, в результате чего последние ориентируются антипараллельно результирующему магнитному моменту В- и А-подрешеток и создают подрешетку «е», которая в [3] названа магнитоэлектронной.

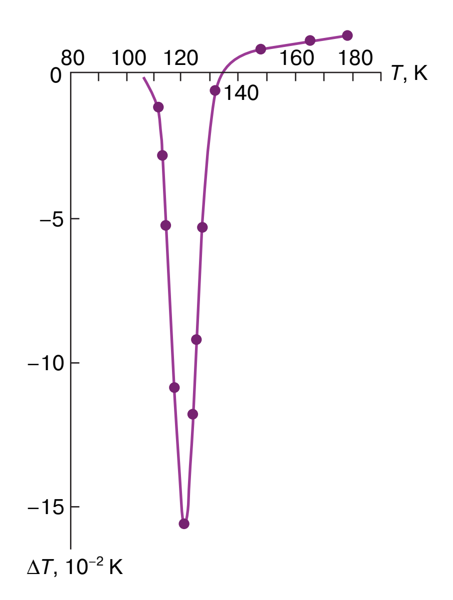


Рис. 3. «Отрицательный» максимум магнитокалорического эффекта ΔT в области превращения T_t

На схематическом рис. 5, *а* красным цветом показана кривая температурной зависимости намагниченности этой подрешетки. Вычитая ординаты этой кривой (обозначенной цифрой *1*) из кривой $\sigma_s(T)$ магнетита (см. кривую *2* на рис. 5, *а*), получаем экспериментально наблюдаемую кривую $\sigma_s(T)$ магнетита со спадом намагниченности σ_s. На рис. 5, *б* схематически показаны максимумы магнитокалорического эффекта при температурах T_t и T_C магнетита. Таким образом, температура T_t есть не что иное, как температура разупорядочения магнитоэлектронной подрешетки.

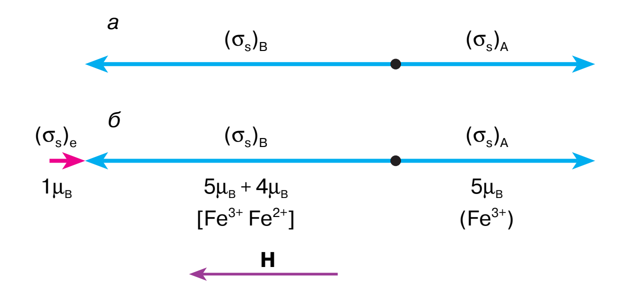


Рис. 4. Двухподрешеточная (*а*) и трехподрешеточная (*б*) магнитные структуры магнетита согласно работе [3]

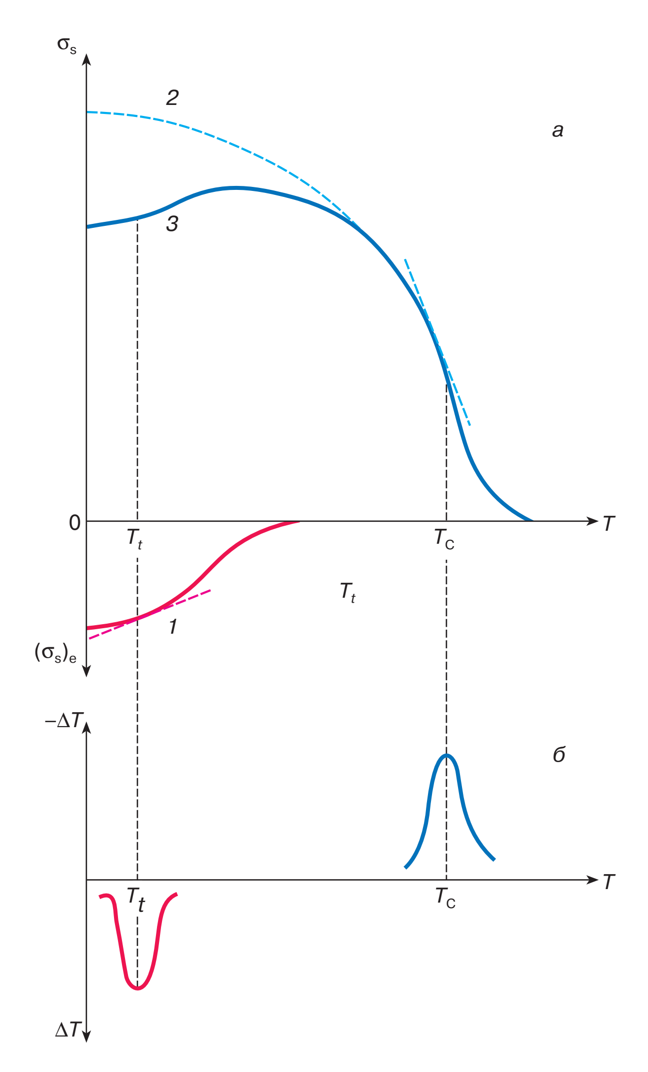


Рис. 5. Температурные зависимости удельной спонтанной намагниченности магнетита (схематически: *1* – магнитоэлектронной подрешетки «е», *2* – спонтанной намагниченности магнетита (в представлении авторов ранних работ), *3* – экспериментально наблюдаемая кривая $\sigma_s(T)$ со спадом спонтанной намагниченности в области T_t

В пользу данного объяснения возникновения перехода T_t свидетельствует следующее обстоятельство. На рис. 4, *б* трехподрешеточная структура магнетита представлена в приблизительном масштабе величин спиновых магнитных моментов подрешеток. Величина момента подрешетки «е» составляет ~20 % от результирующего спинового момента подрешеток В и А, что согласуется с величиной резкого спада спонтанной намагниченности в районе T_t магнетита на рис. 2.

Из сказанного следует, что превращение T_t магнетита является не структурно-электронным переходом по Вервею, а особым переходом типа магнитный порядок–беспорядок, возникающим в магнитоэлектронной подрешетке «е» при температуре T_t.

Возникает вопрос, существуют ли в других ферримагнетиках низкотемпературные переходы, подобные переходу T_t в магнетите. Оказывается, таковые существуют в некоторых интерметаллидах редкая земля – железо (например, в Tm_6Fe_{23}), в редкоземельных ферритах-гранатах и сильно разбавленных ферритах-шпинелях. Это так называемые ферримагнетики со «слабой» магнитной подрешеткой [6], обладающие аномальной температурной зависимостью $\sigma_s(T)$ типа Р по классификации Нееля [1]. В этих веществах аналогом переходу T_t в магнетите является так называемая низкотемпературная точка T_B, в которой происходит магнитное разупорядочение «слабой» подрешетки. Механизм возникновения перехода T_B дан в статьях [6].

4. ДРУГИЕ ДО КОНЦА НЕ РАСКРЫТЫЕ ЯВЛЕНИЯ В МАГНЕТИТЕ

К ним в первую очередь необходимо отнести аномалии величин констант магнитной анизотропии K_1 и магнитострикции λ_s. Важность изучения этих констант состоит в том, что они определяют ход кривой намагничивания и гистерезисные свойства магнетита. Аномалии величин K_1 и λ_s магнетита вытекают из сопоставления их с соответствующими константами кобальтового феррита $CoFe_2O_4$. Если для $CoFe_2O_4$ в районе комнатных температур K_1 и λ_s достигают очень больших величин, то для магнетита они крайне малы в упомянутой области температур. Между тем, исходя из теоретических соображений, в рамках так называемой модели одноионной анизотропии и магнитострикции параметры K_1 и λ_s должны быть близкими по величине для обоих материалов.

В рассматриваемых материалах определяющую роль играют катионы $Fe^{2+}(3d^6)$ и $Co^{2+}(3d^7)$. Отметим, что катион $Fe^{3+}(3d^5)$ дает ничтожно малый вклад в величины K_1 и λ_s, так как он имеет наполовину заполненную электронами 3*d*-оболочку и, следовательно, не имеет орбитального момента. Он обладает только спиновым магнитным моментом, и его электронное облако имеет сферичную (изотропную) конфигурацию. При наличии у катиона орбитального момента M_L это облако становится несферичным (анизотропным), что как раз имеет место для катионов Fe^{2+} и Co^{2+}. Электрическое взаимодействие этого анизотропного электронного облака с кристаллическим (электростатическим) полем кристалла феррита (создаваемого в основном анионами кислорода O^{2-}) и вызывает возникновение значительных величин K_1 и λ_s, однако много меньших, чем, например, в редкоземельных ферритах-гранатах и интерметаллидах. Дело в том, что в катионах Fe^{2+} и Co^{2+} 3*d*-электронные оболочки находятся на периферии

их электронных остовов и вследствие этого на них кристаллическое поле воздействует настолько сильно, что закрепляет их орбитальные моменты (явление "замораживания" орбитального момента). Однако это "замораживание" неполное. В катионах Fe^{2+} и Co^{2+} остаются незамороженные части орбитального момента ΔM. Согласно теории, в магнетите и $CoFe_2O_4$ для Fe^{2+} и Co^{2+} эти незамороженные части ΔM_L примерно одинаковы и должны определять приблизительно одинаковые параметры K_1 и λ_s в данных веществах. Однако этого не происходит.

Что же мешает реализации больших величин K_1 и λ_s в магнетите? В работе [3] высказано предположение о том, что в области температур $T > T_t$, где перескоковые электроны находятся в магниторазупорядоченном состоянии (то есть на них оказывается меньшее локализующее действие обменного поля со стороны катионов железа), они интенсивно перемещаются между катионами Fe^{2+} и Fe^{3+}. Это приводит к промежуточной валентности катионов железа с уменьшенным орбитальным моментом ΔM_L, что и является вероятной причиной того, что параметры K_1 и λ_s магнетита в рассматриваемой области температур малы по сравнению с теми, которые реализуются в $CoFe_2O_4$ (в этом феррите перескоковых электронов нет). Однако при приближении к переходу T_t происходит торможение перескоков электронов вследствие локализующего действия отрицательного обменного поля, создаваемого объединенной подрешеткой железа, и в этой области температур (и особенно сильно при подходе к T_t) катионы Fe^{2+} проявляют сильнее свои орбитальные свойства, в результате чего возрастают параметры K_1 и λ_s. Иными словами, в области T_t механизм одноионной анизотропии проявляется в полную силу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Понимание явлений в магнетите, казавшихся совсем недавно неясными и даже загадочными (природа низкотемпературного превращения T_t, аномалии величин магнитной анизотропии и магнитострикции) стало возможным после введения представления о том, что перескоковые электроны магнетита вносят вклад в формирование его магнитных свойств (модель «магнитоэлектронной» подрешетки). Перескоковые электроны обусловливают электропроводность магнетита и участвуют в формировании его магнитных свойств (наряду с катионами Fe^{2+} и Fe^{3+}). Это находится в соответствии с общими современными теоретическими идеями о природе ферромагнитных свойств железа и других 3*d*-магнетиков, а именно о том, что часть 3*d*-электронов атомов этих металлов участвует и в электропроводности, и в магнитном упорядочении.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Neel L.* // Ann. Phys. 1948. Vol. 3. P. 137.

2. *Wervey E.J.W.*, *Haaijman P.W.* // Physica. 1941. № 8. P. 979.

3. *Белов К.П.* // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163, № 5. С. 53–66.

4. *Белов К.П.*, *Горяга А.Н.*, *Скипетрова Л.А.* // Вестн. Моск. унив. Сер. 3, Физика и астрономия. 1996. № 5. С. 89–91.

5. *Красовский В.П.*, *Факидов И.Г.* // ЖЭТФ. 1960. Т. 39, № 2. С. 2356.

6. *Белов К.П.* // Успехи физ. наук. 1966. Т. 166, № 6. С. 669–681; ЖЭТФ. 1996. Т. 110, № 6(12). С. 2093.

Рецензент статьи А.С. Сигов

* * *

Константин Петрович Белов, доктор физико-математических наук, заслуженный профессор МГУ, Заслуженный деятель науки и техники РФ, почетный член РАЕН, лауреат Государственной премии. Область научных интересов – физика магнитных веществ. Автор и соавтор более 300 работ, в том числе десяти монографий.